

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
Please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

L17 ANSWER 9 OF 11 CAPLUS COPYRIGHT 1999 ACS

ACCESSION NUMBER: 1992:91126 CAPLUS

DOCUMENT NUMBER: 116:91126

TITLE: **Hair preparations for temporary hair dyeing**

INVENTOR(S): Narasaki, Kanji; Kawaguchi, Shigeoki; Matsumoto, Yoshio

PATENT ASSIGNEE(S): Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Japan

SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.

CODEN: JKXXAF

DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: Japanese

FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
	JP 03220114	A2	19910927	JP 90-13958	19900124
	JP 2848889	B2	19990120		
AB	The title prepns. consist of <b>dyes</b> dispersed in a hydrophilic soln. of polysiloxane-contg. anionic resins at the ratio of 1/30-1/1. Thus, <b>acrylic acid-methacrylic acid-Bu acrylate-lauryl methacrylate</b> -polysiloxane FM 0721 copolymer in soln. (P-1) and a soln. (M-1) contg. P-1 70, <u>C black</u>				
10,	and EtOH 20 parts were prepd. A <b>hair dye</b> compn. consisted of M-1 10, P-1 40, and EtOH 50 parts. The <b>hair dye</b> showed good water-resistance and yet was readily washed off.				
TI	<b>Hair preparations for temporary hair dyeing</b>				
AB	The title prepns. consist of <b>dyes</b> dispersed in a hydrophilic soln. of polysiloxane-contg. anionic resins at the ratio of 1/30-1/1. Thus, <b>acrylic acid-methacrylic acid-Bu acrylate-lauryl methacrylate</b> -polysiloxane FM 0721 copolymer in soln. (P-1) and a soln. (M-1) contg. P-1 70, C black				
10,	and EtOH 20 parts were prepd. A <b>hair dye</b> compn. consisted of M-1 10, P-1 40, and EtOH 50 parts. The <b>hair dye</b> showed good water-resistance and yet was readily washed off.				
ST	acrylic siloxane copolymer <b>hair dye</b>				
IT	Carbon black, biological studies				
	RL: BIOL (Biological study)				
	(hair dye compns. contg. polysiloxane-contg. anionic resins and, for temporary <b>hair dyeing</b> )				
IT	Siloxanes and Silicones, biological studies				
	RL: PREP (Preparation)				
	(acrylic, <b>hair</b> prepns. contg. <b>dyes</b> and, for temporary <b>dyeing</b> )				
IT	<b>Hair preparations</b>				
	(dyes, polysiloxane-contg. anionic resins in, for temporary <b>hair dyeing</b> )				
IT	7429-90-5, Aluminum, biological studies 13463-67-7, Titanium oxide, biological studies 99331-77-8, <b>Coloron</b> Red-Gold 138861-13-9, Timiron MP 115				
	RL: BIOL (Biological study)				
	(hair dye compns. contg. polysiloxane-contg. anionic resins and, for temporary <b>hair dyeing</b> )				
IT	79-10-7D, 2-Propenoic acid, copolymers with siloxanes and vinyl group-contg. carboxylate 79-41-4D, copolymers with siloxanes and vinyl				

group-contg. carboxylate 88-12-0D, copolymers with siloxanes and vinyl  
group-contg. carboxylate 97-65-4D, copolymers with siloxanes and vinyl  
group-contg. carboxylate 97-86-9D, copolymers with siloxanes and vinyl  
group-contg. carboxylate 101-43-9D, copolymers with siloxanes and vinyl  
group-contg. carboxylate 140-88-5D, copolymers with siloxanes and vinyl  
group-contg. carboxylate 141-32-2D, copolymers with siloxanes and vinyl  
group-contg. carboxylate 142-90-5D, copolymers with siloxanes and vinyl  
group-contg. carboxylate 688-84-6D, copolymers with siloxanes and vinyl  
group-contg. carboxylate 3724-65-0D, 2-Butenoic acid, copolymers with  
siloxanes and vinyl group-contg. carboxylate 13402-02-3D, copolymers  
with siloxanes and vinyl group-contg. carboxylate 32360-05-7D,  
copolymers with siloxanes and vinyl group-contg. carboxylate  
138720-72-6

RL: BIOL (Biological study)

(hair preps. contg. **dyes** and, for temporary

19/068,964

# 公開特許公報 (A) 平3-220114

④Int. Cl.<sup>9</sup>  
A 61 K 7/13

識別記号 庁内整理番号  
7038-4C

④公開 平成3年(1991)9月27日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑤発明の名称 毛髪用一時着色料組成物

⑥特 願 平2-13958

⑦出 願 平2(1990)1月24日

⑧発 明 者 奈良崎 幹二 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑨発 明 者 川 口 重 興 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑩発 明 者 松 本 善 男 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑪出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑫代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

## 明 細 書

### 1. 発明の名称

毛髪用一時着色料組成物

### 2. 特許請求の範囲

1. (A) ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂の親水性溶媒中溶液に (B) 顔料を分散させてなる、毛髪用一時着色料組成物。

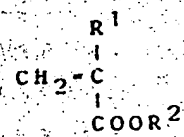
2. (A) ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂と (B) 顔料との重量比が、  
(A) / (B) = 30 / 1 ~ 1 / 1 である、請求項1に記載の毛髪用一時着色料組成物。

3. (A) ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂が、(a) カルボキシル基を有する重合性不飽和単量体 (1) 5 ~ 40 重量%、  
(b) 下記的一般式 (I) を有する重合性不飽和単量体 (2) 20 ~ 94.9 重量%、(c) 下記一般式 (II) を有する重合性不飽和単量体 (3) 0.1 ~ 30 重量%、および (d) 1 記重合性不

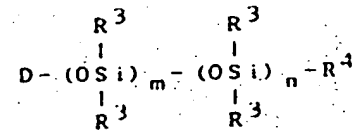
飽和単量体 (1) ~ (3) 以外の重合性不飽和単量体 (4) 0 ~ 20 重量% (ただし、重量%は、(1) + (2) + (3) + (4) 基準である) を共重合させてなる平均分子量 5,000 ~

1,000,000 のアニオン性樹脂を塩基性物質で部分中和若しくは完全中和して得られるものである、請求項1に記載の毛髪用一時着色料組成物。

一般式 (I)



一般式 (II)



上記式中、 $R^1 \sim R^4$ 、D、m、および n は、それぞれ各式間において独立に下記の意味を持つ。

PTO 99-3496  
S.T.I.C. Translations Branch

R<sup>1</sup> = 水素原子、またはメチル基

R<sup>2</sup> = 炭素数1~24のアルキル基、またはアルケニル基

P<sup>3</sup> = それぞれ、水素原子、フェニル基、炭素数1~10のアルキル基、ポリオキシアルキレン基、末端がエーテルまたはエステル置換されたポリオキシアルキレン基、ポリアルキレンポリアミン基、脂肪酸基、またはポリシロキサン基

R<sup>4</sup> = 水素原子、フェニル基、炭素数1~10のアルキル基、ポリオキシアルキレン基、末端がエーテルまたはエステル置換されたポリオキシアルキレン基、ポリアルキレンポリアミン基、脂肪酸基、またはポリシロキサン基、あるいはビニル基、ビニルアルキレン基、ビニルヒドロキシアルキレン基、アクリロイルオキシ基、およびメタクリロイルオキシ基からなる群から選ばれたラジカル重合性を有する不飽和基

D = ビニル基、ビニルアルキレン基、ビニルヒドロキシアルキレン基、アクリロイルオキシ基、およびメタクリロイルオキシ基からなる群から選ばれたラジカル重合性を有する不飽和基

m = 4~150の整数

n = 0~150の整数

(但し、mとnとの和は150以内である)

## 2. 発明の詳細な説明

### (発明の背景)

#### <産業上の利用分野>

本発明は、顔料を着色料とし、ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂を固着剤として使用する、耐摩耗性に優れ、光沢およびなめらかな感触を与える毛髪用一時着色料組成物に関する。

#### <従来の技術>

従来、顔料を着色料として毛髪を一時染毛する場合、顔料を樹脂の溶液に分散させたものを毛髪に塗布して乾燥させることにより、顔料を樹脂で

固着させて一時染毛する手法がとられている。

この場合に使用される樹脂としては、①アクリル酸等のアニオン性の重合性不飽和単量体とアクリル酸および/またはメタクリル酸のアルキルエステルとの共重合体の中和物よりなるアニオン性樹脂(特開昭63-218613号公報、特開昭63-218614号公報)、または②三級アミン含有メタクリレートモノクロロ酢酸アミン塩変性物とアクリル酸および/またはメタクリル酸のアルキルエステルとの共重合体よりなる両性イオン樹脂(特開昭54-67039号公報、特開昭60-36571号公報)が一般的である。

しかし、これらの樹脂を固着剤として使用した毛髪用一時着色料組成物は、耐摩耗性が十分でないため、髪や布等で強くこすられた場合、顔料が移行して髪や布等を汚すという問題があった。

また毛髪に塗布した場合、使用樹脂により毛髪同士が固着して、毛髪がごわついたり、毛髪に違和感を与えたりして、感触を変化させるという問題もあった。

### (発明の概要)

#### <発明が解決しようとする課題>

本発明は、前記問題を解決し、耐摩耗性に優れ、さらに光沢およびなめらかな感触を与える毛髪用一時着色料組成物を提供することにある。

#### <課題を解決するための手段>

顔料を固着する樹脂としてポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂を用いることにより、従来問題であった耐摩耗性、および感触等の問題が解決されることが判った。

すなわち、本発明による毛髪用一時着色料組成物は、(A)ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂の親水性溶液中に(B)顔料を分散させてなるものである。

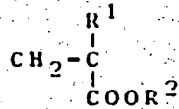
### (発明の具体的説明)

#### <(A)ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂>

本発明におけるアニオン性樹脂は、ポリシロキサン基を有する樹脂であれば、そして所与の親水性溶液中に実質的に可溶であれば、任意のものであ

りうる。好ましい具体例は、(a) カルボキシ基を有する重合性不飽和単量体 (1) 5~40 重量%、(b) 下記的一般式 (1) を有する重合性不飽和単量体 (2) 20~94.9 重量%、(c) 下記的一般式 (II) を有する重合性不飽和単量体 (3) 0.1~30 重量%、および (c) 上記重合性不飽和単量体 (1)~(3) 以外の重合性不飽和単量体 (4) 0~20 重量% (ただし、重量%は、(1)+(2)+(3)+(4) 基常) を親水溶液中で共重合させてなる平均分子重量 5,000~1,000,000 のアニオン性樹脂を塩基性物質で部分中和若しくは完全中和して得られるものである。これらの重合性不飽和単量体は、それぞれ各群内で併用することができる。

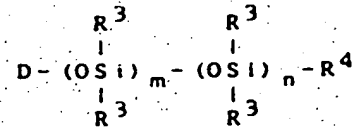
一般式 (I)



レン基 (ポリオキシアルキレン基の好ましい具体例は、上記の通り)、ポリアルキレンポリアミン基 (好ましくは、ポリエチレンポリアミン、ポリプロピレンポリアミン、またはポリ (エチレン/プロピレン) ポリアミン基。重合度は、1~100 程度)、脂肪酸基 (好ましくは、炭素数 1~12 のもの)、またはポリシロキサン基 (好ましくはジアルキル (低級アルキル) ポリシロキサン基、またはアルキル (低級アルキル) フェニルポリシロキサン基)

$\text{R}^4$  = 水素原子、フェニル基、炭素数 1~10 のアルキル基、ポリオキシアルキレン基、末端がエーテルまたはエステル置換されたポリオキシアルキレン基、ポリアルキレンポリアミン基、脂肪酸基、またはポリシロキサン基 (以上、いずれも好ましい具体例は、 $\text{R}^3$  について同記した通り)、あるいはビニル基、ビニルアルキレン基

一般式 (II)



上記式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、D、m、および n は、それぞれ各式間において独立に下記の意味を持つ。

$\text{R}^1$  = 水素原子、またはメチル基

$\text{R}^2$  = 炭素数 1~24 のアルキル基、またはアルケニル基

$\text{R}^3$  = それぞれ、水素原子、フェニル基、炭素数 1~10 のアルキル基、ポリオキシアルキレン基 (好ましくは、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、またはポリオキシ (エチレン/プロピレン) 基。重合度は 1~100 程度)、末端がエーテルまたはエステル置換 (好ましくは、炭素数 1~10 のアルキル基またはアリール基による) されたポリオキシアルキ

(アルキレン基の好ましい具体例は、炭素数 1~10 程度のもの)、ビニルヒドロキシアルキレン基 (アルキレン基の好ましい具体例は、上記の通り)、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基であるラジカル重合性を有する不飽和基

D = ビニル基、ビニルアルキレン基、ビニルヒドロキシアルキレン基 (以上、いずれも好ましい具体例は、 $\text{R}^4$  について同記した通り)、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基であるラジカル重合性を有する不飽和基

m = 4~150 の整数

n = 0~150 の整数

(但し、m と n との和は 150 以内、好ましくは 120 以内、である)

## 1) 重合性不飽和単量体

重合性不飽和単量体(1)は、カルボキシル基を含有する重合性不飽和単量体である。単量体(1)の具体例を挙げれば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、多塩基酸無水物(例えば、無水フタル酸、無水蘇酸等)とヒドロキシル基含有不飽和単量体(例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等)とのパーフェステル等、および上記カルボキシル基を有する重合性不飽和単量体の塩がある(ここで、「(メタ)アクリル酸」および「(メタ)アクリレート」は、それぞれアクリル酸およびメタアクリル酸ならびにアクリレートおよびメタアクリレートのいずれをも意味するものとする)。

カルボキシル基を有する不飽和単量体は必要に応じて、単量体段階で、部分中和または完全中和して使用することもできる。

重合性不飽和単量体(1)の使用量は、全単量

体に対して5~40重量%、好ましくは15~35重量%である。5重量%未満では、得られる共重合体は水に難溶となり、塗布乾燥後の一時着色料組成物の成膜除去が困難になる。また40重量%を超えると、塗布乾燥後の一時着色料組成物の耐水性が不十分となる。

重合性不飽和単量体(2)は、前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルである。式中、置換基はそれぞれ前記した意味を持つが、 $R^1$ はメチル基、 $R^2$ は炭素数1~18のアルキル基であることが一般に好ましい。

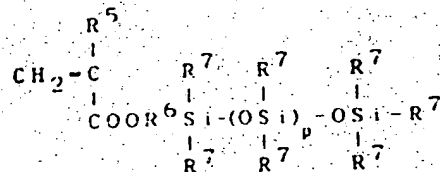
重合性不飽和単量体(2)の具体例を挙げれば、たとえば、メチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、オレイル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート等がある。

重合性不飽和単量体(2)の使用量は、全単量体に対して20~94.9重量%、好ましくは25~85重量%である。20重量%未満では、塗布乾燥後の一時着色料組成物の耐水性が不十分となり、耐摩耗性も十分ではなくなる。また、94.9重量%を超えると、得られる共重合体は水に難溶となり、塗布乾燥後の一時着色料組成物の成膜除去が困難になる。

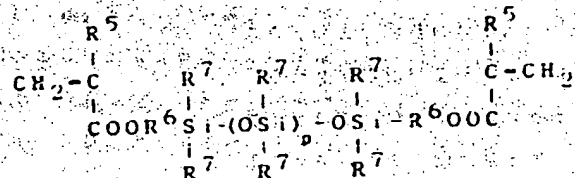
重合性不飽和単量体(3)は、前記一般式(II)で示される、分子中に少なくとも一つのラジカル重合性を有する不飽和基とポリシロキサン基を持つ単量体である。

重合性不飽和単量体(3)の具体例を挙げれば、たとえば、下記一般式(IV)~(V)で示される不飽和単量体がある。

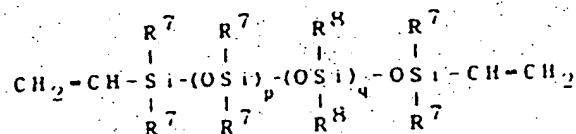
一般式(III)



一般式(IV)



一般式(V)



式中、 $R^5 \sim R^8$  および  $p, q$  は、それぞれ式(II)において後述に下記の意味を持つ。

$R^5$  = それぞれ水素原子、またはメチル基

$R^6$  = それぞれ炭素数1~4のアルキレン基

$R^7$  = それぞれ炭素数1~10のアルキル基、  
またはフェニル基

$R^8$  = それぞれ炭素数1~10のアルキル基、  
またはフェニル基

$p$  = 1以上の整数

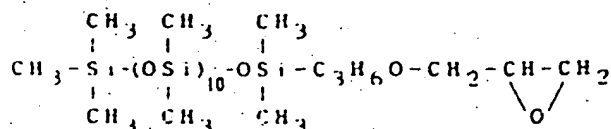
$q$  = 1以上の整数

(但し、 $p$ と $q$ との和は150以内、好ましくは120以下である)

一般式(III)で示される不飽和単量体は市販品(チフソ(株)製)として入手でき、例えば商品名FMO711(前記一般式(III)において、 $p=10$ 、 $R^5$ =メチル基、 $R^6$ =プロピレン基、 $R^7$ =メチル基。後記の製造例においてポリシロキサンFMO711と記す)、FMO721(前記一般式(III)において、 $p=60$ 、 $R^5$ =メチル基、 $R^6$ =プロピレン基、 $R^7$ =メチル基。

体の形で共重合に供することもできるが、また別法として前駆体の形で共重合させ、次にポリシロキサン基を付加することもできる。具体的には、たとえば、(メタ)アクリル酸の形で共重合に供し、次に末端エポキシ基ポリシロキサン(例えば、下記構造式(VI)で示される化合物)と反応させることによりポリシロキサン基を導入することができる。また、(メタ)アクリロイルオキシアルキレンジアルキルクロシランの形で共重合に供し、次に末端シラノールポリシロキサンまたは末端アミノ酸性ポリシロキサンを加えて反応させることにより、ポリシロキサン基を導入することもできる。

構造式(VI)



後記の製造例においてポリシロキサンFMO721と記す)、FMO725(前記一般式(III)において、 $p=130$ 、 $R^5$ =メチル基、 $R^6$ =プロピレン基、 $R^7$ =メチル基。後記の製造例においてポリシロキサンFMO725と記す)等が、この単量体に相当する。

一般式(IV)で示される単量体は、例えば両末端シラノールポリシロキサンと(メタ)アクリロイルオキシアルキレン(炭素数1~4)ジ(アルキル(炭素数1~4)またはフェニル)ハロシランとの反応により容易に得ることができる。

一般式(V)で示される単量体は市販品(チフソ(株)製)として入手でき、例えば商品名FP2231(前記一般式(V)において、 $p=30$ 、 $q=5$ 、 $R^7$ =メチル基、 $R^8$ =フェニル基。後記の製造例においてポリシロキサンFP2231と記す)、FP2241、FP2242等が、この単量体に相当する。

上記一般式(III)~(V)で示されるポリシロキサン基を含有する不飽和単量体は、上述の単量

重合性不飽和単量体(3)の使用量は、全単量体に対して0.1~30重量%、好ましくは0.5~25重量%である。0.1重量%未満では、塗布乾燥後の一時着色料組成物の耐摩耗性が十分ではない。30重量%を越えると、逆に耐摩耗性が低下し、さらにべたつき感も発生して塗布乾燥後の毛髪の感触の劣化をもたらす。

前記一般式(II)において、その単量体が単官能度で $m$ と $n$ との和が80以上であると、その単量体は共重合性が低下してくるので、 $R^4$ がビニル基、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基である二官能性単量体を、単官能性単量体と併用使用することが有効となる。

樹脂の感触および重合性を変化させるため、および毛髪に対する親和性を向上させるために、前記重合性不飽和単量体(1)~(3)以外の重合性不飽和単量体(4)をさらに共重合体の一成分とすることができる。

重合性不飽和単量体(4)の具体例を挙げれば、(イ)ノニオン性(メタ)アクリル系誘導体、た



たとえばヒドロキシ・プロピル(メク)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メク)アクリレート、(メク)アクリルアミド、ブイアセトンアクリルアミド等、(ロ)三級アミン含有(メク)アクリレート類、たとえばジメチルアミノエチル(メク)アクリレート等、(ハ)カチオン性(メク)アクリレート類、たとえばジメチルアミノエチル(メク)アクリレート等の三級アミン含有(メク)アクリレート類とジメチル硫酸、モノクロロ酢酸等のカチオン化剤との反応によるもの、(ニ)ビニルエーテル類、たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等、(ホ)芳香族系重合性不飽和単量体、たとえばスチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン等、(ヘ)重合性ビニル単量体、たとえばビニルピロリドン、酢酸ビニル等、がある。

重合性不飽和単量体(4)の使用量は、全単量体に対して0~20重量%である。

## 2)共重合体の形成

重合性不飽和単量体(以下、単量体と称す)の

合体の組成が所定値となるように共重合性ないし重合率を考慮して決めればよい。重合率100%の場合は単量体仕込組成は共重合体組成と同じであることはいうまでもない。

共重合体ポリマーの分子量は、重合温度、重合開始剤の種類および量、添加方法、溶媒使用量、過剰移動剤等の重合条件を適宜選択することにより任意のレベルとすることができる。一般に得られる共重合体ポリマーの分子量は、5,000~1,000,000の範囲であることが好ましい。

得られた共重合体を塩基性化合物で中和することにより、本発明に好ましく用いられるアニオン性樹脂を得る。

得られた共重合体ポリマー中のカルボキシル基を部分若しくは完全中和する塩基性化合物としては、例えばアンモニア、降氷性アミン、たとえばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、

共重合は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知のラジカル重合法により実施できる。

好ましい重合法は溶液重合法であり、各単量体を溶媒に溶解し、重合開始剤を添加し、真空気流下に加熱攪拌することからなる方法によって行なう。

溶媒は水、およびメタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、およびブチルセロソルブ等のアルコール類が好ましく、またこれら溶媒は混合使用してもよい。重合開始剤は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が好ましい。

単量体はその全種類および全量を重合当初から存在させるのが普通であるが、単量体の種類および(または)量に関して分割添加を行なうこともできる。溶媒使用量は、生成共重合体溶液のポリマー濃度が10~60重量%となるようなものであることが好ましい。単量体の仕込量は生成共重

アシルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、またはピリジン等、あるいは水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、モノ、ジ、若しくはトリエタノールアミン、モノ、ジ、若しくはトリイソプロパノールアミン、アミノエチルプロパノール、アミノエチルプロパンジオール、またはリジン等があり、それぞれ一種または二種以上を選択して用いることができる。

また、共重合体ポリマー溶液の溶媒を除去すれば共重合体ポリマーを固体として取り出すこともできる。得られた固体ポリマーを任意の溶媒で希釈することにより共重合体ポリマー溶液を得て使用することもできる。また、得られる共重合体ポリマーおよびその溶液は2種以上を混合使用してもよい。

## <(B)顔料>

本発明における顔料は、毛髪着色剤として使用可能なものがいずれも対象となる。具体例をあげれば、(イ)無機顔料、たとえばカーボンブラック、グンジョウ、酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化

クロム、カオリン、フルク、無水酢酸、酢酸マグネシウム、酢酸アルミニウム、雲母チタン等、

(ロ) 化粧品および医薬品用の法定色素、たとえば赤色204号、赤色404号、黄色205号、青色404号等、(ハ) アルミ粉、またはこのアルミ粉を着色および/またはエポキシ樹脂、アクリル樹脂等で被覆したものを細かく切断したもの、(ニ) 光輝性フィルム、たとえばポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム等の樹脂フィルムにアルミニウム蒸着したもの、またはこれらを着色および/またはエポキシ樹脂、アクリル樹脂等で被覆被覆したものを細かく切断したもの等、等がある。

(A) ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂と(B) 顔料との重量比は、

(A) / (B) = 30 / 1 ~ 1 / 1 の比とすることが好ましい。(A) 成分の相対量が30 / 1 を超えると、毛髪を一時着色するに不十分となり、さらに毛髪がごわついたり、毛髪に違和感を与えたりして感度を悪化させるという問題を生じる。

#### <使用形態>

本発明の毛髪用一時着色剤組成物の使用形態としては、本発明組成物を刷毛などで毛髪に塗布して使用する塗布型一時着色剤の形態であってもよく、また適当なガスを用いて毛髪に噴射して塗布するスプレー若しくは泡状エアゾール型一時着色剤の形態であってもよい。

本発明の毛髪用一時着色剤組成物を使用する場合には、(A) ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂、(B) 顔料、および親水性溶媒を、予めマスターバッチとして高濃度で準備しておいて、使用形態まで親水性溶媒で希釈してリフラッシュ形態で使用するか、または使用形態の配合比に直接配合して使用に供しても良い。いずれの場合も、これらの配合は通常の操作によるか、必要に応じて、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、ロールミル、ディスパーミル等で均質混合してもよい。

また、上記3成分にプロパン、ブタン等の石油系炭化ガス、ジメチルエーテル、フロン系炭化

(A) 成分の相対量が1 / 1未満では、耐摩耗性が不十分となる。

#### <親水性溶媒>

本発明における親水性溶媒は、常温での水に対する溶解度が、10g / 100g水以上であるものが一般に対象となる。具体例をあげれば、例えば水、およびアルコール類、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、およびブチルセロソルフ等、がある。これらの溶媒は、混合使用してもよい。

親水性溶媒の使用量は、使用形態(詳細は後記)において(A) ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂、および(B) 顔料の合計量の濃度が、使用形態中1 ~ 30重量%となるような量であることが好ましい。

なお、本発明でいう「親水性溶媒」は、ポリシロキサン基を有するアニオン性樹脂が所定濃度に溶解するのであれば、少量の他の溶媒、特に水、が溶存していてもよい。

ガス等の噴射剤を加えてスプレーまたは泡状エアゾール形態として使用することもできる。

なお、本発明の(A) 成分がカルボキシル基を有する樹脂であって、これをアンモニウムまたは仲塩性アミンで中和したものである場合には、上記のように本発明組成物を毛髪に施して乾燥すると、より良好な耐水性および耐摩耗性を有する効果が得られる。この被膜は、界面活性剤を含み、洗浄剤を用いれば容易に洗浄することができる。

本発明の毛髪用一時着色剤組成物は、必要に応じてラノリン、ラノリン誘導体、グリセリン、グリセリン誘導体、イソプロピルミリスレート、オレイルアルコール、ジブチルフクレート、パントテニルアルコール等の軟化潤滑剤、香料、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の公知の添加剤、およびポリビニルピロリドン、ペグイン型アクリルポリマー等の公知のポリマーを併用使用してもよい。

本発明の毛髪用一時着色剤組成物は、毛髪以外の髪ガラス、衣類、家具等の装飾用として使用することも可能である。

## (大 試 例)

下記の製造例および実施例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものである。本発明は、これらによって限定されるものではない。なお、製造例中および実施例中の部および％は重量基準で表わしたものである。

## &lt;樹脂(A)製造例1&gt;

還流冷却器、滴下ロート、温度計、空素置換用ガラス管、および攪拌装置を取り付けた五つ口フラスコにアクリル酸：5部、メタクリル酸：7部、イクコン酸：5部、ノルマルブチルメタクリレート：30部、ラウリルメタクリレート：52部、ポリシロキサンFM0721：1部、および無水エタノール：100部を入れ、アゾビスイソブチロニトリル：0.6部を加えて、空素気流下80℃で還流加熱して、8時間重合を行なう。

次に、酸等量の95％に相当するアミノメチルプロパノールを、50％エタノール溶液で、滴下ロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応を行なう。

## &lt;樹脂(A)製造例3&gt;

樹脂(A)製造例1と同様の五つ口フラスコにアクリル酸：15部、メタクリル酸：10部、ノルマルブチルメタクリレート：30部、バルミチルメタクリレート：25部、ポリシロキサンFP2231：1部、ポリシロキサンFM0711：19部、アミノメチルプロパノール：8.67部、および無水エタノール：109部を入れ、アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として樹脂(A)製造例1と同様に共重合を行なう。

次に、アミノメチルプロパノール：10.12部を50％エタノール溶液で滴下ロートを用いてフラスコに滴下し、中和反応を行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー含量30％のポリマー溶液「P-3」を得た。なお、得られたポリマーの中和前の平均分子量は150,000であった。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー含量30％のポリマー溶液「P-1」を得た。なお、得られたポリマーの中和前の平均分子量は100,000であった。

## &lt;樹脂(A)製造例2&gt;

樹脂(A)製造例1と同様の五つ口フラスコにメタクリル酸：20部、イクコン酸：10部、メチルメタクリレート：25部、2-エチルヘキシルアクリレート：20部、ステアリルメタクリレート：20部、ポリシロキサンFM0711：5部、およびエタノール：150部を入れ、アゾビスイソブチロニトリルを重合開始剤として樹脂(A)製造例1と同様に共重合を行なう。

次に、酸等量の100％に相当するアンモニアを、50％エタノール溶液で滴下ロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応を行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー含量30％のポリマー溶液「P-2」を得た。なお、得られたポリマーの中和前の平均分子量は50,000であった。

## &lt;樹脂(A)製造例4&gt;

樹脂(A)製造例1と同様の五つ口フラスコにメタクリル酸：10部、クロトン酸：10部、エチルアクリレート：12部、イソブチルメタクリレート：40部、ステアリルメタクリレート：15部、N-ビニルピロリドン：10部、ポリシロキサンFM0725：3部、およびエタノール：100部を入れ、アゾビスイソブチロニトリル：0.4部を加えて、空素気流下80℃で還流加熱して、8時間重合を行なう。

次に、酸等量の60％に相当するアンモニアおよび酸等量の40％に相当するアミノメチルプロパノールを、各々50％エタノール溶液で、滴下ロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応を行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー含量30％のポリマー溶液「P-4」を得た。なお、得られたポリマーの中和前の平均分子量は100,000であった。

## &lt;樹脂(A)製造例5&gt;

樹脂(A)製造例1と同様の五つ口フラスコに  
 アクリル酸：10部、メタクリル酸：15部、エ  
 チルメタクリレート：23部、シクロヘキシルメ  
 タクリレート：15部、ラウリルメタクリレート  
 30部、ポリシロキサンFMO721：7部、お  
 よび無水エタノール：67部を入れ、ベンゾイル  
 パーオキサイドを重合開始剤として樹脂(A)製  
 造例1と同様に共重合を行なう。

次に、酸等量の6.5%に相当するトリイソプロ  
 パノールアミンを、50%エタノール溶液で、滴  
 ドロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応  
 を行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー  
 含量30%のポリマー溶液「P-5」を得た。な  
 お、得られたポリマーの中和前の平均分子量は  
 350,000であった。

## &lt;樹脂(A)製造例6&gt;

樹脂(A)製造例1と同様の五つ口フラスコに  
 アクリル酸：10部、メタクリル酸：15部、メ

ソビスイソブチロニトリルを重合開始剤として樹  
 脂(A)製造例1と同様に共重合を行なう。

次に、酸等量の100%に相当するアミノメチル  
 プロパノールを、50%エタノール溶液で、滴  
 ドロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応  
 を行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー  
 含量30%のポリマー溶液「P-7」を得た。な  
 お、得られたポリマーの中和前の平均分子量は  
 1,300,000であった。

## &lt;樹脂(A)製造例8&gt;

樹脂(A)製造例1と同様の五つ口フラスコに  
 アクリル酸：25部、メタクリル酸：25部、ノ  
 ルマルブチルメタクリレート：15部、2-エチル  
 ヘキシルアクリレート：10部、ラウリルメタ  
 クリレート：20部、ポリシロキサンFMO  
 721：5部、および無水エタノール：67部  
 を入れ、アソビスイソブチロニトリルを重合開始  
 剤として樹脂(A)製造例1と同様に共重合を行  
 なう。

チルメタクリレート：15部、イソブチルメタク  
 リレート：30部、ステアリルメタクリレート：  
 30部、および無水エタノール：100部を入れ、  
 アソビスイソブチロニトリルを重合開始剤として  
 樹脂(A)製造例1と同様に共重合を行なう。

次に、酸等量の6.5%に相当するアミノメチル  
 プロパノールを、50%エタノール溶液で、滴  
 ドロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応を  
 行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー  
 含量30%のポリマー溶液「P-6」を得た。な  
 お、得られたポリマーの中和前の平均分子量は  
 100,000であった。

## &lt;樹脂(A)製造例7&gt;

樹脂(A)製造例1と同様の五つ口フラスコに  
 メタクリル酸：5部、イソコン酸：5部、ノルマ  
 ルブチルメタクリレート：30部、2-エチルヘ  
 キシルアクリレート：25部、ラウリルメタクリ  
 レート：30部、ポリシロキサンFMO721：  
 5部、および無水エタノール：67部を入れ、ア

次に、酸等量の6.5%に相当するアミノメチル  
 プロパノールを、50%エタノール溶液で、滴  
 ドロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応を  
 行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー  
 含量30%のポリマー溶液「P-8」を得た。な  
 お、得られたポリマーの中和前の平均分子量は  
 1,200,000であった。

## &lt;実施例1&gt;

表1記載の配合割合である、ポリマー溶液「P  
 -1」：70部、カーボンブラック：10部、エ  
 タノール：20部をボールミルに入れ、12時間  
 処理して、マスターバッチ「M-1」を得た。

次に、表2記載の配合割合である、マスターバ  
 ッチ「M-1」：10部、ポリマー溶液「P-1」  
 :40部、エタノール：50部を均一に混合して、  
 塗布型一時着色料を作成した。

この着色料の耐水性、洗浄性、耐摩耗性、経時  
 を評価するとき(それぞれの評価方法は後記)、  
 表2に示すように良好な評価結果を示した。

## &lt;実施例2&gt;

表2記載の配合割合で、マスターバッチ「M-1」：3部、ポリマー溶液「P-1」：6部、エタノール：31部、Gas-1（組成は後記）：60部をスプレー瓶に充填混合して、スプレー型一時着色料を作成した。

この着色料を評価するとき、表2に示すように良好な評価結果を示した。

## &lt;実施例3&gt;

表1記載の配合割合である、ポリマー溶液「P-2」：70部、カーボンブラック：10部、エタノール：20部をボールミルに入れ、12時間処理して、マスターバッチ「M-2」を得た。

次に、表2記載の配合割合である、マスターバッチ「M-2」：10部、ポリマー溶液「P-2」：5部、エタノール：25部、純水：50部、Gas-1：10部、をスプレー瓶に充填混合して、泡状エアゾール型一時着色料を作成した。この着色料を評価するとき、表2に示すように良好な評価結果を示した。

Gas-3：トリクロロフルオロメタン／ジクロロフルオロメタン  
= 20/80

## &lt;評価方法&gt;

なお、実施例および比較例の一時着色料の評価は、次の方法に基づいて行ったものである。

耐水性

塗布型一時着色料の場合は、着色料をガラス板上に65 $\mu$ lバーコーターで塗布し、スプレー型一時着色料の場合は、着色料を約1.5cmの距離より約3秒間ガラス板上にスプレー塗布し、泡状エアゾール型一時着色料の場合は、着色料をガラス板上に取りも5 $\mu$ lバーコーターで塗布し、ヘアドライヤーを使用して約1分間乾燥させた後、23℃/60%相対湿度（RH）の恒温恒湿室内に一昼夜放置した。

次に、同じ恒温恒湿室内でガラス板上に23℃の温水を添し、5分後に指で軽くこすり、フィルムの溶解有無を評価した。

## &lt;実施例4～14および比較例1～9&gt;

表1記載の配合割合とする以外は、実施例1と同様に操作を行なってマスターバッチ「M-3」～「M-8」（ポリマー溶液と顔料と溶媒の配合量は、実施例1に記載した配合量と同じ）を作成し、表2記載の配合割合で実施例1、実施例2、または実施例3と同様の操作で、塗布型一時着色料、スプレー型一時着色料、または泡状エアゾール型一時着色料を作成した。この一時着色料を評価するとき、表2に示す評価結果を示した。

## &lt;実施例15～25および比較例10～14&gt;

表3記載の配合割合で均一に混合し、塗布型、スプレー型、または泡状エアゾール型の一時着色料を作成した。この一時着色料を評価するとき、表3に示す評価結果を示した。

## &lt;使用Gas組成（重量比）&gt;

Gas-1：プロパン／ノルマルブタン／イソブタン／ジメチルエーテル  
= 18/38/14/30  
Gas-2：プロパン／イソブタン  
= 20/80

O：フィルム溶解せず

X：フィルム溶解開始、または完全溶解

洗浄性

ポリオキシエチレン（付加モル数約3モル）ラウリルエーテル硫酸ナトリウムの有効成分2%水溶液を用意した。次に、この水溶液を40℃に保ち、耐水性評価と同様に作成したガラス板を約10分間浸漬後、指で軽くこすり、フィルムの溶解有無を評価した。

O：フィルム溶解開始、または完全溶解

X：フィルム溶解せず

耐摩耗性

塗布型一時着色料の場合は、重量1g、長さ20cmの毛束に塗布型一時着色料を刷色で塗布し、次にヘアドライヤーを使用して約1分間乾燥させ、23℃/60%RHの恒温恒湿室内に一昼夜放置して試験片とする。

スプレー型一時着色料の場合は、重量1g、長さ20cmの毛束を30rpmで回転させながら、1.5cmの距離より約5秒間スプレー型一時着色料

をスプレーし、毛髪全体を指でならし、次にヘアードライヤーを使用して約1分間乾燥させ、23℃/60%RHの恒温恒湿室内に一昼夜放置して試験片とする。

泡状エアゾール型一時着色料の場合は、重量1g、長さ2.0cmの毛束に泡状エアゾール型一時着色料を指で塗布し、次にヘアードライヤーを使用して約1分間乾燥させ、23℃/60%RHの恒温恒湿室内に一昼夜放置して試験片とする。

次に、この試験片に本線の布をこすりつけ、布に付着した顔料の量を目視により判断した。

○：転着なし、またはほとんどなし

×：転着量大

### 感 触

耐摩耗性評価と同様に作成した試験片を指を使って、感触を評価した。

○：こわつき感が少なく、なめらかな感触である

×：こわつき感がより、なめらかな感触に欠ける

<表 1>

マスター パッチ No	ポリマー溶液	顔 料	溶 媒
M-1	P-1	カーボン ブラック	エタノール
M-2	P-2	カーボン ブラック	エタノール
M-3	P-3	Tialroa Starlus MR-115 <sup>1)</sup>	イソプロ パノール
M-4	P-4	黄 色 205号	エタノール
M-5	P-5	赤 色 204号	エタノール
M-6	P-6	カーボン ブラック	エタノール
M-7	P-7	カーボン ブラック	エタノール
M-8	P-8	カーボン ブラック	エタノール

1) 微細粒子の表面に二酸化チタン薄膜をコーティングしたもの(メルク社品)

<表 2>

	配 合 組 成								評 価 結 果			
	マスターパッチ		ポリマー溶液		溶 媒		噴 射 剤		耐水性	洗浄性	耐 摩 耗 性	感 触
	種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)				
大粒例-1	M-1	10	P-1	40	エタノール	50	-	-	○	○	○	○
大粒例-2	M-1	3	P-1	6	エタノール	31	Gas-1	60	○	○	○	○
大粒例-3	M-2	10	P-2	5	111-8/親水	25/50	Gas-1	10	○	○	○	○
大粒例-4	M-2	10	P-2	40	エタノール	50	-	-	○	○	○	○
大粒例-5	M-2	5	P-2	45	エタノール	50	-	-	○	○	○	○
大粒例-6	M-3	10	P-2	40	111-8/親水	50	-	-	○	○	○	○
大粒例-7	M-3	10	-	-	エタノール	90	-	-	○	○	○	○
大粒例-8	M-3	15	-	-	エタノール	85	-	-	○	○	○	○
大粒例-9	M-4	10	P-5	40	エタノール	50	-	-	○	○	○	○
大粒例-10	M-1	3	P-4	10	エタノール	32	Gas-2	55	○	○	○	○
大粒例-11	M-5	5	P-3	5	エタノール	40	Gas-3	50	○	○	○	○
大粒例-12	M-2	8	P-2	8	111-8/親水	24/50	Gas-1	10	○	○	○	○
大粒例-13	M-2	10	P-4	5	111-8/親水	25/50	Gas-3	10	○	○	○	○
大粒例-14	M-4	10	P-4	5	111-8/親水	25/50	Gas-2	10	○	○	○	○
比較例-1	M-6	10	P-6	40	エタノール	50	-	-	○	○	×	×
比較例-2	M-7	10	P-7	40	エタノール	50	-	-	○	×	○	○
比較例-3	M-8	10	P-8	40	エタノール	50	-	-	×	○	○	○
比較例-4	M-6	3	P-6	6	エタノール	31	Gas-1	60	○	○	×	×
比較例-5	M-7	3	P-7	6	エタノール	41	Gas-3	50	○	×	○	○
比較例-6	M-8	10	P-8	5	111-8/親水	25/50	Gas-2	10	×	○	○	○
比較例-7	M-8	10	P-6	3	111-8/親水	25/52	Gas-3	10	×	○	○	○
比較例-8	M-1	5	P-1	65	エタノール	30	-	-	○	○	○	×
比較例-9	M-7	5	P-7	65	エタノール	30	-	-	×	○	○	×

<表 3>

	配 合 注 記								評 価 結 果			
	材 質		ポリマー組成		溶 媒		吸 付 剤		耐水性	耐油性	耐薬品性	吸 収
	材 質	量(%)	種 類	量(%)	種 類	量(%)	種 類	量(%)				
実施例-15	Tiaron MP-115 <sup>(1)</sup>	1	P-1	10	エタノール	89	-	-	○	○	○	○
実施例-16	Colaron Red-Gold <sup>(1)</sup>	1	P-2	50	1,1,1-トリクロロエタン	49	-	-	○	○	○	○
実施例-17	酸化チタン	0.5	P-3	45	エタノール	54.5	-	-	○	○	○	○
実施例-18	アルミ粉	1	P-4	50	エタノール	49	-	-	○	○	○	○
実施例-19	光沢フィルム <sup>(2)</sup>	1	P-3	50	エタノール	49	-	-	○	○	○	○
実施例-20	カーボンブラック	1	P-5	50	エタノール	49	-	-	○	○	○	○
実施例-21	Colaron Red-Gold <sup>(1)</sup>	6.5/3.5	P-1	50	エタノール	49	-	-	○	○	○	○
実施例-22	アルミ粉	0.4	P-1	15	エタノール	24.6	Cas-1	60	○	○	○	○
実施例-23	Tiaron MP-115	0.4	P-5	15	エタノール	34.6	Cas-3	50	○	○	○	○
実施例-24	光沢フィルム	1	P-2	10	1,1,1-トリクロロエタン	25/52	Cas-1	12	○	○	○	○
実施例-25	Tiaron MP-115	0.5	P-4	15	1,1,1-トリクロロエタン	23.5/50	Cas-2	11	○	○	○	○
比較例-10	Tiaron MP-115	10	P-1	30	エタノール	60	-	-	○	○	×	○
比較例-11	Tiaron MP-115	1	P-6	50	エタノール	49	-	-	○	○	×	×
比較例-12	Tiaron MP-115	1	P-7	50	エタノール	49	-	-	○	×	○	○
比較例-13	Tiaron MP-115	0.4	P-7	15	エタノール	24.6	Cas-1	60	○	×	○	○
比較例-14	Tiaron MP-115	0.5	P-8	15	1,1,1-トリクロロエタン	23.5/50	Cas-2	11	×	○	○	○

(1) 樹脂基材の表面に酸化チタン薄膜をコーティングしたもの（メルク社品）

(2) ポリエステルフィルムにアルミニウム蒸着膜、クリアー塗層を被覆したもの（200メッシュバス品）